

• **Gas analyzer using spectrophotometry and flame ionization**

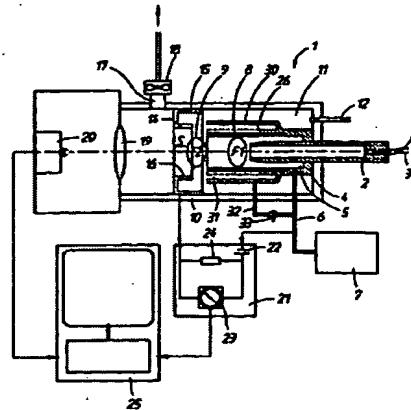
Patent number: FR2773884
Publication date: 1999-07-23
Inventor: LANCELIN HENRI; GUENE GILLES; BLEUSE PATRICK; CLAUSIN PIERRE
Applicant: PROENGIN (FR)
Classification:
 - **international:** G01N33/00; G01N21/72
 - **European:** G01N21/72; G01N27/62B
Application number: FR19980000761 19980122
Priority number(s): FR19980000761 19980122

Also published

WO9938000 (A1)
 EP0968413 (A1)
 US6309604 (B1)

Abstract of FR2773884

Apparatus combining spectrophotometry and detection of flame ionization to analyze the composition of a gas, where the necessary reactions in the presence of first hydrogen and then an oxidant are included in the analysis apparatus. The apparatus comprises a tubular burner with at least one nozzle (2) admitting a continuous sample of the gas to be analyzed and, coaxially with the nozzle: a first tubular sleeve (4) with the bottom crossed by the nozzle to define an annular chamber (5) where a combustion gas such as hydrogen is admitted from a source (7) and a first combustion chamber (8). A second tubular sleeve (10) with the nozzle at the bottom and forming an annular chamber (11) with the first annular sleeve where an oxidant such as air is admitted, and a second combustion chamber (9). This second tubular sleeve contains an outlet orifice (17) for the gases from the combustion. An electrode coupling (14) connected to a circuit (21) measures the conductivity of combustion zone in the second combustion chamber. A focussing optic coaxial with the sleeves focusses the image of the flame formed in at least the first combustion chamber on the inlet to a spectrophotometer. The apparatus also contains a data processor (25) and/or a spectrophotometric table (20) to determine the composition and concentration of the elements found in the sample. Preferred Features: The electrode coupling is an annular electrode fixed to the second sleeve to at least partially surround the first or second combustion chamber. The first sleeve is coated with a material which emits reactive gas under the heat from the first combustion chamber, such as Indium. The burner has a third coaxial tubular sleeve forming an annular chamber with the first sleeve which opens into the second combustion chamber to admit hydrogen. An additive such as an alkaline salt can be injected into the second combustion chamber. The data processor determines the amount of sulfur in the sample and then subtracts that from the total concentration of chlorine.



10 La présente invention concerne un appareil pour l'analyse d'une composition gazeuse combinant la spectrophotométrie et la détection de l'ionisation d'une flamme.

Elle s'applique notamment, mais non exclusivement, à l'analyse d'une
15 composition gazeuse dans laquelle les éléments recherchés peuvent comprendre aussi bien des éléments engendrant des émissions lumineuses caractéristiques tels que du soufre, du phosphore, que des éléments faiblement émissifs (voire non émissifs) tels que des hydrocarbures.

20 D'une façon générale, on sait que la spectrophotométrie de flamme est une méthode consistant à effectuer l'analyse spectrographique du rayonnement produit par la flamme d'un mélange gazeux incluant les éléments à analyser et un gaz comburant tel que de l'hydrogène. Cette analyse s'effectue en isolant les radiations caractéristiques des éléments recherchés et en effectuant la mesure,
25 par voie photométrique, de ces radiations. Cette méthode convient notamment à la détection d'éléments tels que le soufre, le phosphore, le sodium ou le lithium.

30 Pour pouvoir appliquer ce processus à certains éléments qui n'engendrent pas d'émission lumineuse caractéristique, comme le chlore, il est nécessaire de provoquer, préalablement à la combustion, une réaction de ces éléments avec

un élément réactif pour obtenir un composé produisant une émission lumineuse détectable et identifiable.

Ainsi, dans le cas du chlore, la réaction préalable, qui a alors pour but 5 d'engendrer des chlorures métalliques, s'effectue en réalisant une première combustion en milieu réducteur, en présence d'un métal réactif tel que du cuivre ou de l'Indium, du mélange gazeux comprenant l'hydrogène et le gaz à analyser.

10 Le mélange gazeux issu de cette première combustion est soumis à une deuxième combustion, mais cette fois en milieu oxydant, qui produit une émission lumineuse dont on effectue également l'analyse spectrophotométrique.

15 D'une façon analogue, les procédés d'analyse par détection de l'ionisation d'une flamme (FID) font intervenir un brûleur dans lequel on réalise en milieu oxydant, la combustion de l'échantillon à analyser dans un gaz comburant tel que de l'hydrogène. Des électrodes sont alors disposées au niveau de la chambre de combustion du brûleur de manière à pouvoir mesurer la 20 conductivité de la zone où se produit la combustion.

Cette mesure permet de détecter la présence de constituants combustibles dans l'échantillon et, en particulier, de matières organiques telles que des hydrocarbures ou des dérivés d'hydrocarbures : La combustion de cette matière 25 organique produit en effet, entre les électrodes de mesure, un courant d'ionisation en relation avec la concentration en matière organique. Ce procédé peut être étendu à une plus large gamme de composés en soumettant à la flamme un additif tel qu'un sel alcalin qui réagit avec ces composés de manière à produire une ionisation des gaz à analyser.

30

Il s'avère que les analyses effectuées par l'un ou l'autre de ces procédés peuvent être faussées par la présence de composés que l'on ne souhaite pas

déetecter. Ainsi, par exemple, la détection de compositions organiques chlorées risque d'être faussée dans le cas d'échantillons contenant de fortes concentrations en brouillard salin.

5 L'invention a donc plus particulièrement pour but de supprimer ces inconvénients à l'aide d'un analyseur performant réalisable sous la forme d'un appareil portatif et autonome de manière à permettre d'effectuer des analyses *in situ* pratiquement instantanées.

10 Selon l'invention, cet analyseur comprend un brûleur tubulaire comportant au moins une buse d'admission en continu d'un échantillon gazeux que l'on désire analyser et, coaxialement à cette buse :

15 - un premier manchon tubulaire présentant un fond traversé par ladite buse, ce manchon délimitant successivement avec ladite buse une chambre annulaire servant à l'admission d'un gaz comburant tel que de l'hydrogène provenant d'une source, puis une première chambre de combustion s'étendant au-delà de l'extrémité de la buse,

20 - un second manchon tubulaire présentant un fond au travers duquel passe ladite buse, ce second manchon délimitant successivement avec le premier manchon une chambre annulaire servant à l'admission d'un gaz oxydant tel que de l'air, et une seconde chambre de combustion qui s'étend au-delà de l'extrémité du premier manchon tubulaire, ce deuxième manchon tubulaire comprenant un orifice d'évacuation des gaz issus de la combustion,

25 - un couple d'électrodes associé à un circuit de mesure de la conductivité d'une zone de combustion située dans la deuxième chambre de combustion,

30 - une optique focalisatrice coaxiale auxdits manchons et conçue de manière à focaliser l'image de la flamme engendrée dans au moins la première

chambre de combustion sur l'orifice d'entrée d'un montage spectrophotométrique.

Cet appareil comprend en outre un processeur apte à traiter les informations 5 délivrées par le circuit de mesure et/ou le montage spectrophotométrique pour en déduire la composition et la concentration en éléments recherchés de l'échantillon.

Avantageusement, le susdit couple d'électrodes pourra comprendre une 10 électrode annulaire solidarisée au deuxième manchon tubulaire de manière à entourer au moins partiellement la deuxième chambre de combustion : dans ce cas, la première électrode pourra consister en le premier manchon tubulaire.

Bien entendu, le premier manchon tubulaire pourra comprendre, au moins au 15 niveau de sa surface extérieure un revêtement en un matériau apte à émettre un gaz réactif sous l'effet de la chaleur engendrée dans la première chambre de combustion : Ce revêtement pourra être réalisé par exemple en Indium de manière à pouvoir effectuer la détection de chlore.

20 Dans ce cas, le brûleur pourra comprendre un troisième manchon tubulaire coaxial qui délimite avec le premier manchon une chambre annulaire débouchant dans la deuxième chambre de combustion et servant à l'admission d'un courant d'hydrogène provenant de la susdite source. A cet effet, cette chambre annulaire est reliée à cette source par l'intermédiaire d'un circuit 25 d'admission commandé par une vanne.

Grâce à ces dispositions, en combinant les informations délivrées par les deux moyens d'analyse (spectrophotométrie/ionisation de flamme), il devient possible de différencier considérablement le nombre d'éléments ou de 30 substances recherchés et surtout, de s'affranchir des problèmes de chevauchement ou de masquage de raies spectrales caractéristiques d'éléments recherchés par d'autres, voire même par du bruit. Ainsi, il devient possible de

répondre au problème du masquage des composés chlorés hydrocarbonés par le brouillard salin : Il est en effet possible de déterminer la concentration du chlorure de sodium en relevant par spectrophotométrie la concentration en sodium. Pour obtenir ensuite la concentration des autres composés chlorés, on retranche cette concentration en sodium de la concentration totale de chlore déterminée grâce au gaz réactif émis par le revêtement du premier manchon tubulaire. La concentration en composés organiques chlorés peut être ensuite déterminée grâce aux informations détectées par le circuit de détection FID (qui détermine la concentration en composés hydrocarbonés).

10

Un mode d'exécution de l'invention sera décrit ci-après, à titre d'exemple non limitatif, avec référence au dessin annexé dans lequel :

15 La figure unique est un schéma de principe d'un appareil d'analyse selon l'invention.

Dans cet exemple, l'appareil d'analyse comprend un brûleur tubulaire 1 comprenant une buse tubulaire 2 connectée d'un côté à un conduit d'aménée de gaz à analyser 3 et ouverte de l'autre côté et, coaxialement à cette buse 2 :

20

- un premier manchon tubulaire 4, de diamètre légèrement supérieur à celui de la buse 2 et axialement décalé par rapport à cette dernière, de manière à délimiter, d'une part, avec la buse 2, une première chambre annulaire d'admission 5 connectée à un circuit d'injection 6 d'hydrogène provenant d'une source 7 et, d'autre part, au-delà de la première buse 2, une chambre de combustion 8 dans laquelle la combustion partielle du gaz à analyser et de l'hydrogène engendre une première flamme F_1 : ce premier manchon tubulaire 4 se referme d'un côté sur la buse 2 et débouche, de l'autre côté, dans une deuxième chambre de combustion 9 ;

25

30

- un deuxième manchon tubulaire 10, de diamètre supérieur à celui du premier manchon tubulaire 4 et délimitant avec celui-ci, une deuxième chambre d'admission annulaire 11 connectée à un circuit d'admission 12 d'un gaz ou d'un mélange gazeux oxydant, par exemple de l'air : ce deuxième manchon 10 se referme d'un côté sur la buse 2 et/ou sur le premier manchon 4 et délimite, de l'autre côté, au-delà de celui-ci, la deuxième chambre de combustion 9, dans laquelle s'effectue une postcombustion en milieu oxydant des gaz issus de la première chambre de combustion 8 et de la chambre d'admission 11 ;
- 10 - une électrode annulaire 14, de section sensiblement en forme de C inversé, solidarisée par sa face de plus grand diamètre 15 au deuxième manchon 10, et dont la face de plus petit diamètre 16, qui présente une longueur axiale plus petite que celle de la face 15, délimite un conduit de sortie S de la chambre de combustion 9 : au-delà de l'électrode 14 (du côté opposé au manchon 4), le manchon 11 comprend un orifice latéral 17 dans lequel débouche un conduit d'échappement, muni d'une turbine 18 actionnée par un moteur ;
- 15 - une optique focalisatrice 19 telle qu'une lentille montée dans l'ouverture circulaire d'un opercule refermant le manchon 10, du côté opposé à la buse 2, cette optique focalisatrice 19 étant conçue de manière à focaliser le rayonnement lumineux émis dans les deux chambres de combustion 8, 9, en particulier la première chambre 8, sur l'orifice d'entrée d'un montage spectrophotométrique 20.
- 20 - une optique focalisatrice 19 telle qu'une lentille montée dans l'ouverture circulaire d'un opercule refermant le manchon 10, du côté opposé à la buse 2, cette optique focalisatrice 19 étant conçue de manière à focaliser le rayonnement lumineux émis dans les deux chambres de combustion 8, 9, en particulier la première chambre 8, sur l'orifice d'entrée d'un montage spectrophotométrique 20.

Dans cet exemple, le manchon tubulaire 4 est réalisé en un matériau électriquement conducteur et constitue une seconde électrode qui coopère avec l'électrode 14 en vue de permettre la mesure de la conductivité de la zone de la deuxième chambre 9 dans laquelle se développe la seconde flamme (flamme F_2).

Ces deux électrodes sont électriquement reliées à des moyens de mesure de résistance 21 qui comprennent une source de tension 22 montée en série avec un voltmètre 23, cet ensemble étant shunté par une résistance 24.

5

Les informations délivrées par le montage spectrophotométrique 20 et par le voltmètre 23 sont transmises à un ensemble processeur/afficheur 25 programmé de manière à déterminer la concentration en éléments et/ou en substances recherchées de l'échantillon gazeux amené par la buse 2.

10

Comme précédemment mentionné, la surface extérieure du manchon 4 pourra être recouverte par un revêtement 26 en un matériau apte à émettre un gaz réactif à la température à laquelle ce manchon 4 est amené sous l'effet de la combustion engendrée dans la première chambre de combustion 8. A titre 15 d'exemple, ce matériau réactif pourra consister en de l'Indium, l'élément recherché correspondant étant alors le chlore.

Dans ce cas, le brûleur pourra comprendre un troisième manchon tubulaire coaxial 30 s'étendant dans l'espace intercalaire compris entre les manchons 4 et 20 10. Ce troisième manchon 30 délimite avec le manchon 4 une chambre annulaire débouchant dans la deuxième chambre de combustion 9 et servant à l'admission dans cette chambre 9 d'un courant d'hydrogène provenant de la source 7. A cet effet, la chambre annulaire 31 est connectée à la source 7 par l'intermédiaire d'un circuit d'admission 32 commandé par une vanne 33.

25

Le fonctionnement du brûleur précédemment décrit est alors le suivant :

L'ensemble des deux chambres 8, 9 est mis en dépression par la turbine 18 de manière à provoquer une aspiration du gaz à prélever dans la buse 2, à travers 30 un ajutage prévu dans le circuit d'admission 3.

A l'intérieur du manchon 4, le flux de gaz aspiré (par exemple de l'air) se mélange avec le courant d'hydrogène injecté par la chambre d'admission 5, dans une proportion telle que la combustion produite dans la première chambre de combustion 8 soit réductrice. Le rayonnement lumineux engendré 5 par la flamme F_1 présente dans la première chambre 8 permet de détecter grâce au montage spectrophotométrique 20 des composés tels que le phosphore et le soufre et à en déduire la présence en éléments recherchés.

La température engendrée par cette combustion provoque le chauffage du 10 manchon 4 et, par conséquent, du revêtement 26.

Lorsqu'il atteint ou dépasse sa température de vaporisation, ce revêtement 26 émet une vapeur réactive qui se mélange au flux d'hydrogène injecté par la chambre d'admission 31 et à l'air provenant de la chambre d'admission 11.

15 Au sortir de ces chambres 11 et 31, le mélange gazeux réagit (combustion oxydante) avec le flux gazeux résultant de la combustion partielle produite dans la chambre 8 pour produire une flamme F_2 qui émet une lumière caractéristique d'un composant tel que du chlore qui a réagi avec la vapeur 20 réactive d'Indium. Cette lumière, de même que celle produite dans la chambre 8, se trouve focalisée par la lentille 19 à l'entrée du montage spectrophotométrique 20.

Les informations délivrées par le montage 20 ainsi que par l'ampèremètre 23 25 (qui sont représentatives des variations de conductibilité de la flamme (ionisation) présente dans la seconde chambre de combustion) sont transmises au processeur 25, lequel est programmé de manière à interpréter ces informations et à en déduire des concentrations en éléments recherchés, qu'il 30 s'agisse de composés, de substances chimiques ou même de substances biologiques (bactéries).

Bien entendu, dans le cas où l'échantillon gazeux que l'on veut analyser contient des particules en suspension (par exemple des bactéries ou des poussières), ces particules en brûlant engendrent des impulsions lumineuses (flash) de durée limitée qu'il est possible de compter pour obtenir le nombre de 5 particules par unité de volume de gaz à analyser.

De même, pour les raisons précédemment évoquées, le brûleur pourra en outre comprendre des moyens permettant d'injecter dans la seconde chambre de combustion 9 un additif tel qu'un sel alcalin.

Revendications

1. Appareil combinant la spectrophotométrie et la détection de l'ionisation d'une flamme, pour l'analyse d'une composition gazeuse,
5 caractérisé en ce qu'il comprend un brûleur tubulaire comportant au moins une buse (2) d'admission en continu d'un échantillon gazeux que l'on désire analyser et, coaxialement à cette buse :
 - un premier manchon tubulaire (4) présentant un fond traversé par ladite buse (2), ce manchon (4) délimitant successivement avec ladite buse (2) une chambre annulaire (5) servant à l'admission d'un gaz comburant tel que de l'hydrogène provenant d'une source (7), puis une première chambre de combustion (8) s'étendant au-delà de l'extrémité de la buse (2),
10
- 15 - un second manchon tubulaire (10) présentant un fond au travers duquel passe ladite buse (2), ce second manchon (10) délimitant successivement avec le premier manchon (4) une chambre annulaire (11) servant à l'admission d'un gaz oxydant tel que de l'air, et une seconde chambre de combustion (9) qui s'étend au-delà de l'extrémité du premier manchon tubulaire (4), ce deuxième manchon tubulaire (10) comprenant un orifice 20 d'évacuation (17) des gaz issus de la combustion,
 - un couple d'électrodes (14) associé à un circuit (21) de mesure de la conductivité d'une zone de combustion située dans la deuxième chambre de combustion (9),
25
- une optique focalisatrice (19) coaxiale auxdits manchons (4, 10) et conçue de manière à focaliser l'image de la flamme (F_1) engendrée dans au moins la première chambre de combustion (8) sur l'orifice d'entrée d'un montage 30 spectrophotométrique (20),
30

ledit appareil comprenant en outre un processeur (25) apte à traiter les informations délivrées par le circuit de mesure (21) et/ou le montage spectrophotométrique (20) pour en déduire la composition et la concentration en éléments recherchés de l'échantillon.

5

2. Appareil selon la revendication 1,

caractérisé en ce que le susdit couple d'électrodes comprend une électrode annulaire (14) solidarisée au deuxième manchon tubulaire (10) de manière à entourer au moins partiellement la deuxième chambre de combustion (9).

10

3. Appareil selon la revendication 2,

caractérisé en ce que la première électrode consiste en le premier élément tubulaire.

15

4. Appareil selon l'une des revendications précédentes,

caractérisé en ce que le premier manchon tubulaire (4) comprend, au moins au niveau de sa surface extérieure un revêtement (26) en un matériau apte à émettre un gaz réactif sous l'effet de la chaleur engendrée dans la première chambre de combustion (8).

20

5. Appareil selon la revendication 4,

caractérisé en ce que le revêtement est réalisé en Indium.

6. Appareil selon l'une des revendications 4 et 5,

25 caractérisé en ce que le brûleur comprend un troisième manchon tubulaire coaxial (30) qui délimite avec le premier manchon (4) une chambre annulaire (31) débouchant dans la deuxième chambre de combustion (9) et servant à l'admission d'un courant d'hydrogène.

7. Appareil selon la revendication 6,

caractérisé en ce que la chambre annulaire (31) est reliée à la source d'hydrogène (7) par l'intermédiaire d'un circuit d'admission (32) commandé par une vanne (33).

5

8. Appareil selon l'une des revendications précédentes,

caractérisé en ce qu'il comprend en outre des moyens permettant d'injecter dans la seconde chambre de combustion (9) un additif tel qu'un sel alcalin.

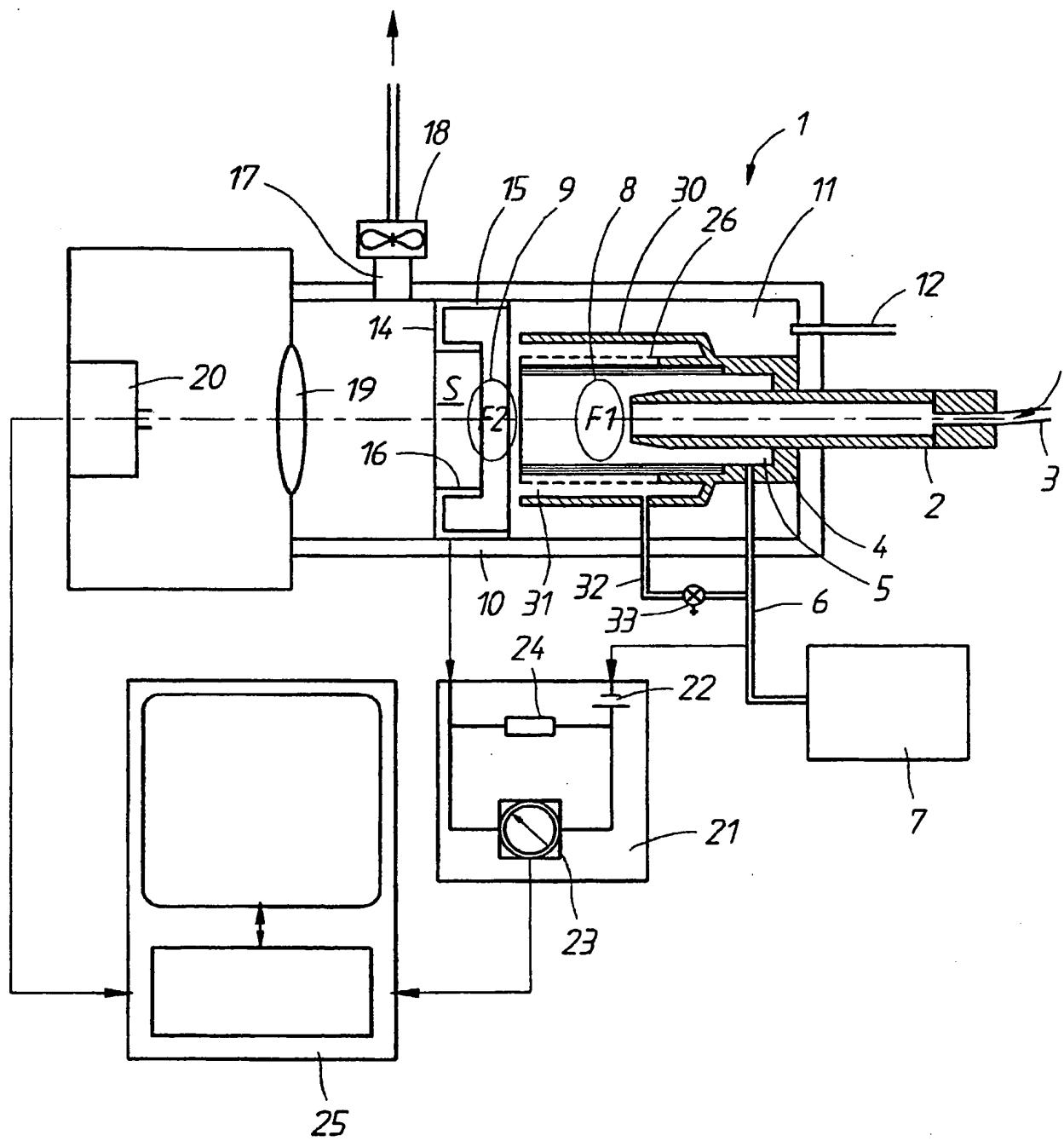
10

9. Appareil selon l'une des revendications précédentes,

caractérisé en ce qu'en vue de s'affranchir du signal de bruit engendré par un brouillard salin dans la détection de composés chlorés, le processeur est programmé de manière à déterminer à partir des données spectrophotométriques la concentration en sodium de l'échantillon, puis à retrancher cette concentration de la concentration totale de chlore.

15

1 / 1



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 552303
FR 9800761

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée	
A	GB 2 138 997 A (VARIAN ASSOCIATES) 31 octobre 1984 * page 1, ligne 5-11 * * page 1, ligne 75-124; figure 1 * ---	1	
A	FR 2 743 888 A (PROENGIN) 25 juillet 1997 * page 2, ligne 1-11; figure 1 * * page 6, ligne 10 - page 7, ligne 10 * ---	1	
A	SINGH H ET AL: "CORRELATION CHROMATOGRAMS FROM A TRIPLE-DETECTOR SYSTEM" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A, vol. 737, no. 2, 21 juin 1996, pages 223-231, XP000589674 * page 225, colonne 1, alinéa 4 - colonne 2, alinéa 1; figure 1 * ---	1	
A	GB 2 143 321 A (VARIAN ASSOCIATES) 6 février 1985 * page 2, ligne 5-25; figure 2 * ---	1	
A	US 3 860 345 A (RAILLERE RAYMOND ET AL) 14 janvier 1975 * colonne 1, ligne 25-42 * * colonne 3, ligne 30-49; figure 1 * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) GOIN
A	US 4 097 239 A (PATTERSON PAUL L) 27 juin 1978 * colonne 5, ligne 29-51; figure 20 * * colonne 6, ligne 55 - colonne 8, ligne 7 * -----	1	
2			
		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
		12 octobre 1998	Zinngrebe, U
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
EPO FORM 1503/03-82 (PD4C13)			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.